



TITLE:

木材の温度(低温)と物性

AUTHOR(S):

山田, 正

---

CITATION:

山田, 正. 木材の温度(低温)と物性. 木材研究資料 1971, 5: 9-19

ISSUE DATE:

1971-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/51302>

RIGHT:

## 木 材 の 温 度 (低 温) と 物 性

山 田 正\*

Temperature Dependency of Physical Properties of Wood at Low Temperature

Tadashi YAMADA\*

### 1. は し が き

木材の吸湿性, 熱的性質, 電気的性質, 粘弾性などを, おもに氷点より低い温度領域において検討する。いま,  $N$  個の粒子よりなる系のエントロピーを  $S$ , 内部エネルギーを  $E$  とすると, 温度  $T$  は

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$$

で定義される量であって, 一般に, 温度の低下とともにエントロピーは減少し, 内部エネルギーは増加して系の秩序が成立してゆく。すなわち, 物質を構成している分子の配列や運動は温度により変化し, 物性も変化する。その過程は通常は連続的に行なわれるが, ある温度域では不連続的に起こることがある。物性の変化が, 不連続的に生ずる場合を一次転移, その一次微分に不連続性があらわれる場合を二次転移, そのような温度域を転移域とよぶ。木材の物性の温度依存性を調べる目的は, この連続的な変化の傾向と, 転移域の有無やその意義の検討にある。

通常, 木材は木材実質と水とよりなる。自由水は凍結して一次転移域をもつが, 木材中の水分について, まず, この点を吸湿性との関連より調べ, ついで, 低温域における比熱, 膨脹などの熱的性質の温度依存性や分散現象などについて概略をみよう。

### 2. 吸 湿

低温におけるセルロース材料の吸着現象については,  $N_2$  の吸着に関するものが多く, たとえば, spruce 材から精製されたホロセルロースについて,  $-182.9^\circ\text{C}$  における吸着等温線は, *B. E. T.* 理論の分類による第 I 型 (関係蒸気圧の増大にともなって吸着量も飽和する型) であるが,  $-195.7^\circ\text{C}$  では第 II 型 (S 字型) となる。このような変化は  $N_2$  の液化と関連<sup>1)</sup> している。

木材による水の吸着は,  $100^\circ\text{C}$  以上では, 等温線が *B. E. T.* 第 III 型となる<sup>2)</sup> のに対し, それよりも低い温度では第 II 型となる。とくに, 常温附近の等温線に関する研究は多く, 木材についても吸着量は温度の上昇とともに減少することはよく知られていて, 吸着式や吸着熱などに

\* 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

についても、理論的な検討がなされてきている。しかし、 $0^{\circ}\text{C}$  附近、あるいは、それ以下の温度については、実験的な報告は非常に少ない。

この温度域における等温線は cotton や rayon について DARLING ら<sup>3)</sup>、WHITEWELL ら<sup>4)</sup>の、Kraft paper については SKOGMAN ら<sup>5)</sup>の、また、木材については HEDLIN<sup>6)</sup>の報告がある。WHITEWELL らは  $-43^{\circ}\text{C}$  近くまでの脱着等温線が第II型となることを示し、DARLING らは、湿度50%以上の範囲で求めた平衡吸湿量が  $160^{\circ}\text{F}$  のあたりから温度の低下とともに、次第に吸着量が増大し、 $40^{\circ}\text{F}$  と  $0^{\circ}\text{F}$  とでは、ほぼ等しい値となるが、 $-20^{\circ}\text{F}$  になると吸湿量が、ふたたび小さくなることを示しており、SKOGMAN らは  $+20^{\circ}\text{C}$  から  $-20^{\circ}\text{C}$  にわたって平衡吸湿量を測定した結果、 $0^{\circ}\text{C}$  と  $5^{\circ}\text{C}$  との間に最大値があらわれることを見出している。これは、水の比容積が最小値を示す温度に近い。なお、湿度30%以下ではこの温度で最大値はみられない。Douglas fir など12種の材について、HEDLIN が  $3^{\circ}$ 、 $10^{\circ}$  および  $70^{\circ}\text{F}$  の等温線を求めた結果はやはり、第II型の吸着を示している (図1)。

このような温度域において収着されている水分の状態については種々の有機、無機多孔性材料について研究されている。繊維素材料については、たとえば、cotton linter について SHIPLEY らは  $-78^{\circ}\text{C}$  においても、なお、6%位の水は液状で存在するとい<sup>7)</sup>、木材について NEPENIN らは、含水率36%のトウヒ材を  $-23.3^{\circ}\text{C}$  に冷却しても、16~28%の水分が液状で存

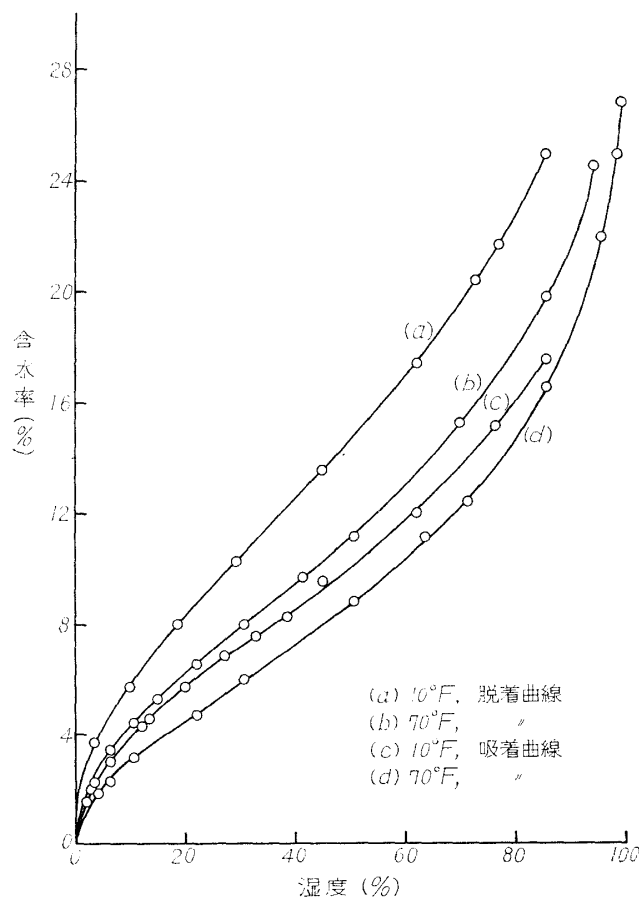


図1 (HEDLIN).

在することを見出している<sup>8)</sup>。さらに NESTERENKO は、結合水の凍結は  $-196^{\circ}\text{C}$  に冷却されても続くものと考えている。

木材中の氷の定量については、実験的に、電気抵抗の測定による方法、誘電率による方法、核磁気共鳴吸収による方法、熱量測定による方法などが考えられているが、一般に用いられているのは熱量測定によるものである。それは、含水（氷）量  $m(\text{g})$  の試片と、乾燥試片とを、初め  $t_0(<0^{\circ}\text{C})$  から  $t_e(>0^{\circ}\text{C})$  まで加熱したときの熱量の差  $q(\text{cal})$  を計算する方法であって、全含水率の中で氷の占める重量割合  $i(\%)$  は、 $i=\{q-m(t_e-t_0)\}/m(80+0.5t_0)$  となり、全含水率を  $u\%$  とすると液状水分  $u_{fl}(\%)$  は、 $u_{fl}=u(1-i)$  となる。 $u_{fl}$  について CUDINOV は次式を与えている<sup>8)</sup>。 $a, b, c$  を常数、 $T$  を温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) として、

$$u_{fl}=12+a\cdot b^{b(T+c)} \quad (\%)$$

含水率80%の Kiefer については  $a=36, b=0.0612, c=0$  となる (図2)。

CUDINOV は、さらに、室温でほぼ繊維飽和点の含水状態で平衡に達した Kiefer 材試片の核磁気共鳴吸収曲線 (図3(a)) の、可動水にもとづく部分が、試片の温度低下とともに次第に減少して (同図 (b))…… $-78^{\circ}\text{C}$ 、さらに消失する (同図 (c))…… $-90^{\circ}\text{C}$  ことを観察して、木材中に可動水が存在しうる限界温度を  $-80^{\circ}\pm 3^{\circ}\text{C}$  と推定している。

このような低温にいたるまで、木材中には氷と不凍水とが共存しているが、氷の量を  $i$  し、木材の含水率を  $u$ 、温度を  $T$  とすると、共存状態は次表のようになる<sup>8)</sup>。

表 1

含水率 (%)	温 度 $^{\circ}\text{C}$			
	- 2	-20	-40	-50
20	—	0.075	0.325	0.375
30	—	0.384	0.550	0.583
40	0.250	0.538	0.663	0.688
80	0.625	0.769	0.831	0.844
120	0.750	0.846	0.888	0.896

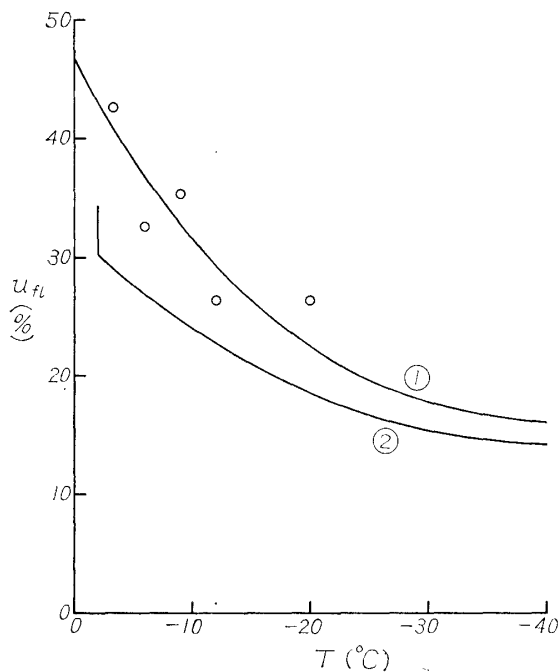


図2 (CUDINOV).

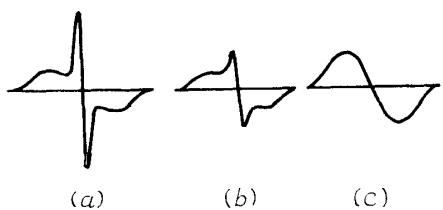


図3 (CUDINOV).

また、それらの吸脱着機構については、MAYNE ら<sup>9)</sup>が cotton について研究している。その  $-45^{\circ}\text{C}$  における含水率40%までの収着過程の結果によると、初めの10%の全含水量が不凍水、さらに吸湿した10%の含水率は主に不凍水と少々氷、さらに吸水した水分量20%については、ほとんどが

氷の状態で吸収されている。一方、脱着過程では、氷がなくなってから不凍水が脱着する。なお、cotton の不凍水の最大含有率は  $-45^{\circ}\text{C}$  のとき21.5%であり、rayon で、同じ温度で41%に達するが、この比は、室温における cotton と rayon の水蒸気の吸着量や湿潤熱の比にほぼ等しく、微細構造——二次毛管の状態に関係するものと考えられる。

このような低温にいたるまで、物質中の水分が氷結しない原因については、溶液説と毛管説とがある。後者は、KELVIN 式から、毛管径と不凍温度との関係を計算出来ることにもとづくものである。

近年、2~4  $\mu$  径の毛管にシールされた水柱の両側に第二の水柱が生じ、それが通常水とは異なる特性をもつことが発見され、後に polywater となづけられた<sup>10)</sup>。その性質は、通常水に比して蒸気圧が低く、かなりの低温まで液状を保ち、氷結する際の膨脹量は通常水より小さく、 $500^{\circ}\text{C}$  位まで安定であり、粘性は20倍ほど、比重は40%ほど通常水より大きい<sup>10)</sup>。なお、通常水で  $3450, 3345\text{ cm}^{-1}$  であらわれる OH 伸縮にもとづく赤外吸収バンドは polywater ではあらわれず、かわりに  $1595\text{ cm}^{-1}$  に新しい吸収があらわれるなど、特異な構造をもち、 $(\text{H}_2\text{O})_n$  の分子式で示される高分子と考えられ、その結合エネルギーは通常水の10倍、酸素原子間距離は通常水の  $2.8\text{\AA}$  に対し、 $2.3\text{\AA}$  といわれている。木材中の毛管は一次毛管と二次毛管とに分類されるが、そこに吸着される結合水が polywater の状態を示すかどうかは今後の研究にまたねばならない。しかし、繊維素材料の He 置換による比容積の値と、水蒸気を用いて測定したその値の差から、吸着水の比重が1よりも大きく、吸着初期ではその値が、1.30に達することが、すでに、はやくから報告されている<sup>11)</sup>。

### 3. 熱 的 性 質

物質の熱膨脹は、一般に、 $\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$  ( $V$ : 寸度,  $T$ : 絶対温度,  $P$ : 圧力) なる関係を示す傾向をたどるが、熱膨脹曲線に折点があられることがあり、その一次微分の不連続点から転移点が決定される。セルロースについては WAHBA<sup>13)</sup>、リグニンなどについては GORING<sup>12)</sup> らが、室温、あるいは  $100^{\circ}\text{C}$  前後に、それぞれ転移点があり、かつ、それが含水状態とともに変化することを見出しており、さらに、KUBAT<sup>14)</sup> らはセルロースやヘミセルロースについて、 $0^{\circ}\text{C}$  附近にも転移点を見出している (図4)。同図中、実線は spruce 材から精製

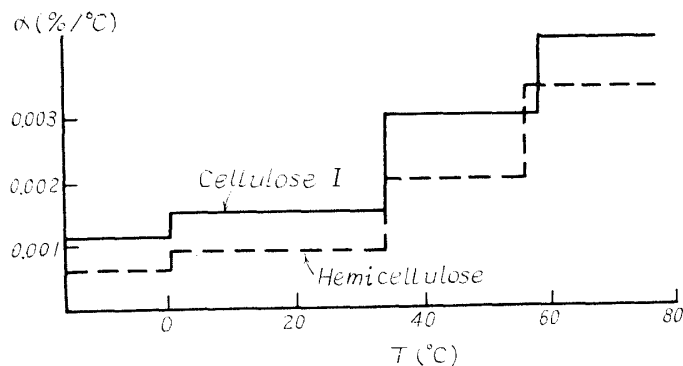


図4 (KUBAT ら).

したセルロース I，点線はカバ材のキシランを試料としたもので，全乾後，25°C，9% R. H. の下で調湿されている。

木材については，-50°C 辺りまでの低温にわたる三主軸方向の平均膨脹係数が測定されているが，固有応力にもとづく残留歪の緩和などの物性変化が長さの変化として観測されることや，異方性なども関与して，転移点を決定しうる厳密な測定は困難である。

図5は SCHIRP らが，Eiche の半径方向（点線）と切線方向（実線）について 20°C から

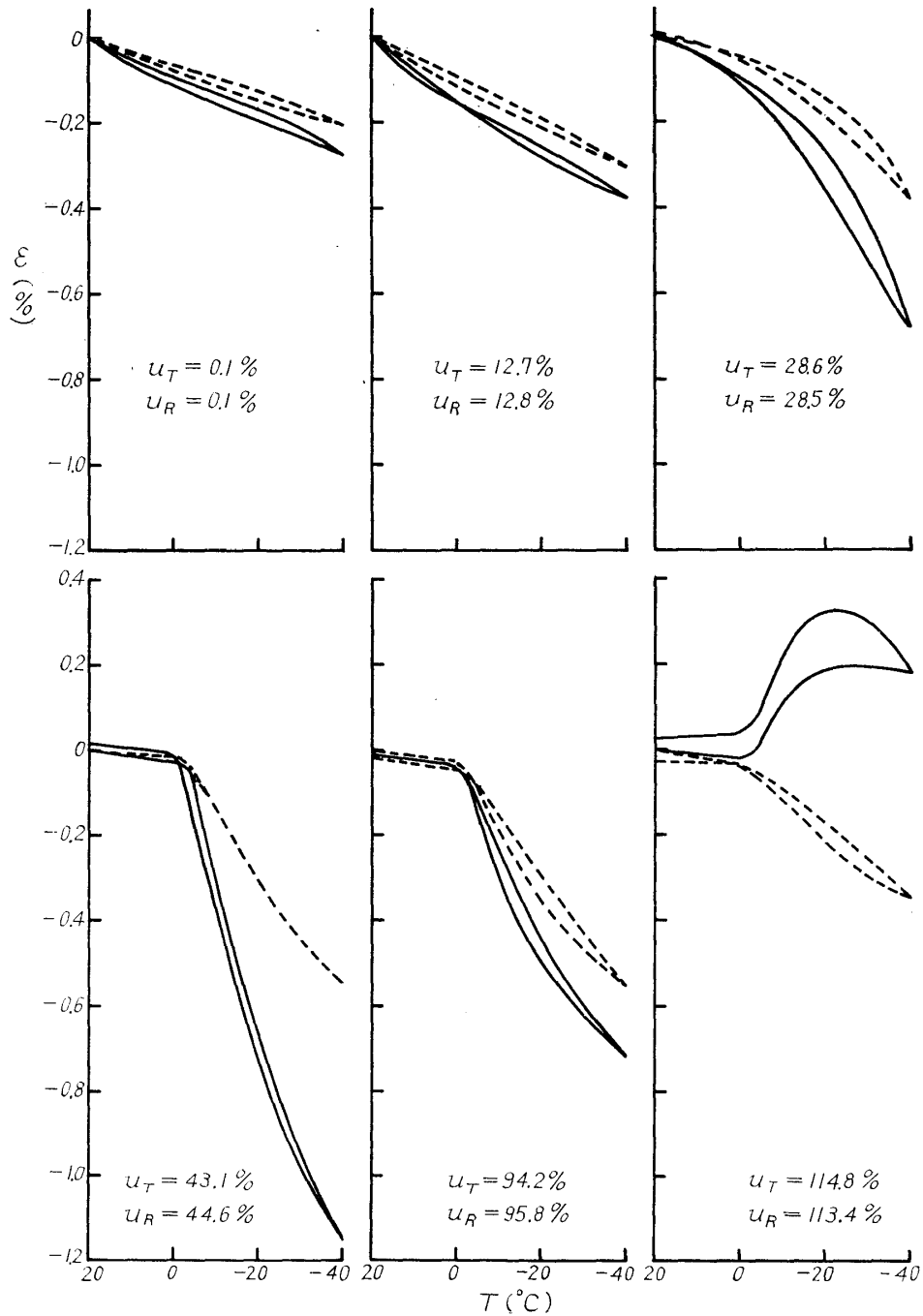


図5 (SCHIRP).

-40°C にわたり冷却と加熱を行なったときの伸縮  $\epsilon(\%)$  を示している<sup>18)</sup>。全乾および気乾状態では、細胞膜の熱膨脹収縮が主な役割を占めているが、繊維飽和点あたりの含水率になると、細胞膜内の水は内腔に出て凍るため収縮が著しくなり (Kälteschwindung)、さらに膨脹が生じて熱収縮を拘束する温度領域があらわれ、飽水材では氷点以下で、水分の不均一分布による引張応力が剪断応力と相まって、髄線面における凍裂をひき起こし、切線方向の寸度変化は異常な挙動を示すこととなる (表1 参照)。

なお木材を低温処理すると、収縮率や膨潤応力を減少させる<sup>20,21)</sup>。また、乾燥速度は処理によって大きくなる。

比熱は物質の電子構造、格子構造や分子の配列状態ときわめて密接な関係にあり、

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0 \quad (C: \text{比熱})$$

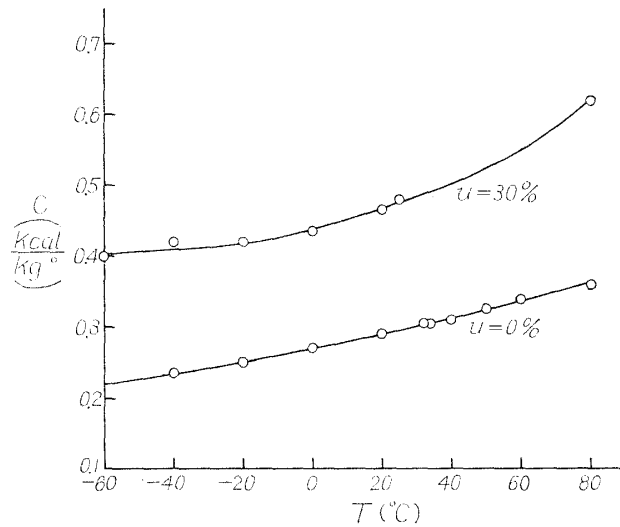


図6 (a) (KÜHLMAN).

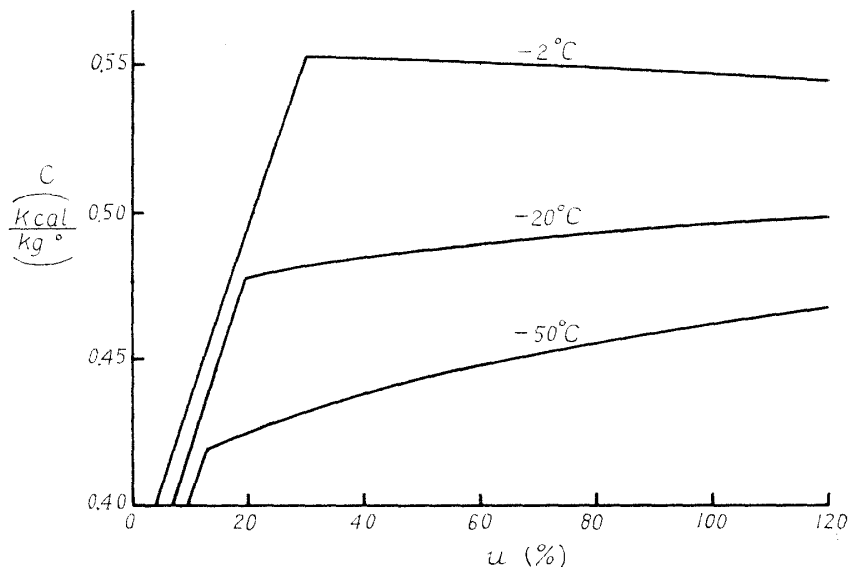


図6 (b) (CUDINOV).

となり，また，転移域で変化する。しかし，全乾木材では精密な測定の問題もあって，転移点を求められず，温度  $T(^{\circ}\text{C})$  とともに単調に変化して<sup>16,17,24)</sup> (図6) 比熱  $C_0$  は，また次式で与えられている。

$$C_0 = 0.09 + 0.1116 (100 + T)^{0.2} \text{ in Kcal/kg grd.}$$

しかし，含水率とともに，比熱  $C$  は，図6のように変化するが，初期温度が低く，終期温度が高いときには，氷の融解熱や自由水の比熱などが関与してきて，たとえば含水率が80%の場合には図7のようになり， $-50^{\circ}\text{C}$  から  $+50^{\circ}\text{C}$  までの平均比熱の値は  $0.9 \text{ Kcal/kg grd.}$  となる<sup>24)</sup>。

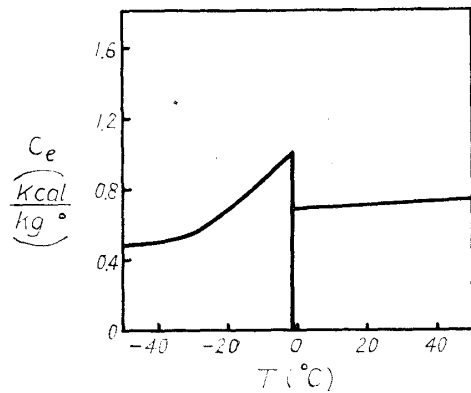


図7 (CUDINOV).

#### 4. 分散現象

物質に外部から，電気的あるいは力学的な刺激を与えたとき，その周期数（時間）によって応答の値が変化することを分散とよび，刺激が電気的な場合を誘電分散，力学的な場合を力学的分散とよぶ。また，周期数を一定に保って，温度を変化させたときも同様の傾向を示し，ある温度で分子運動の緩和時間と観測時間が一致すると動的損失（または損失正切）が極値になる山をもつ曲線となる。これを温度分散曲線とよぶ。分散には主分散と副分散とがあり，前者は非結晶域主鎖のセグメント運動によるもので，ガラス転移点附近であらわれ，後者にはガラス転移点から融点の間の高温域にあらわれる結晶内の振動によるものと，それより低温でもあらわれる非晶域主鎖の回転や側鎖の運動によるものがある。乾燥したセルロースでは主分散は熱分解温度以上と考えられているが，湿潤状態では低くなってくる。なお，転移と分散とは同じものではないが，密接に関係する。

深田は，ヒノキの気乾試片を液体窒素で処理し，昇温過程における誘電特性を周波数  $50 \text{ Hz}$  で測定し，誘電損失が  $-100^{\circ}\text{C}$  のあたりで極大値をとること，また，室温附近でも極大値を示すことを見出し，後者については，水分による漏洩抵抗の有無にもとづくものと考えている<sup>25)</sup>。図8は，ヒノキの全乾状態における温度分散を示している<sup>26)</sup>。図に示されているよりも低い周波数域の測定結果から，低温側に予期されていた分散が，図示されているような高い周波数域においては，ちょうど，実測温度の範囲内にあらわれてきて， $1 \text{ MHz}$  では氷点附近に極

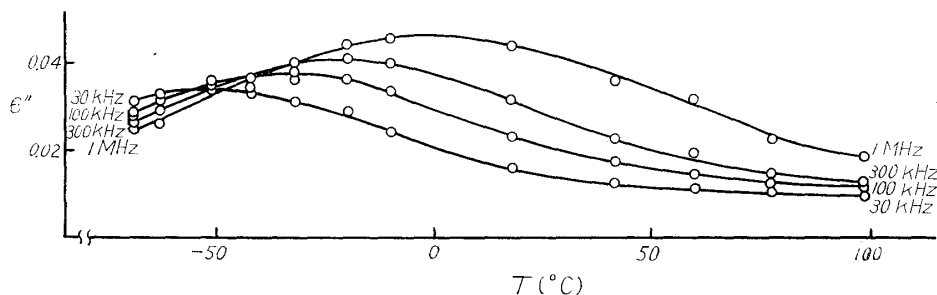


図8 (則元，山田).



大が存在するが、周波数が低くなるとともに次第に低温側に移行して、上記、深田の測定値に対応することとなる。低温側にみられるこの分散を、深田はセルロース分子の回転振動によるものと推定しているが、キシランなどではこの分散がみられぬことから、非晶域における  $\text{CH}_2\text{OH}$  の局所的な振動にもとづくものと考えられる<sup>30)</sup>。なお、圧電率は、全乾試片では、温度の上昇とともに増加し (図9)、結晶の相転移に関連して考察されている<sup>25)</sup>。

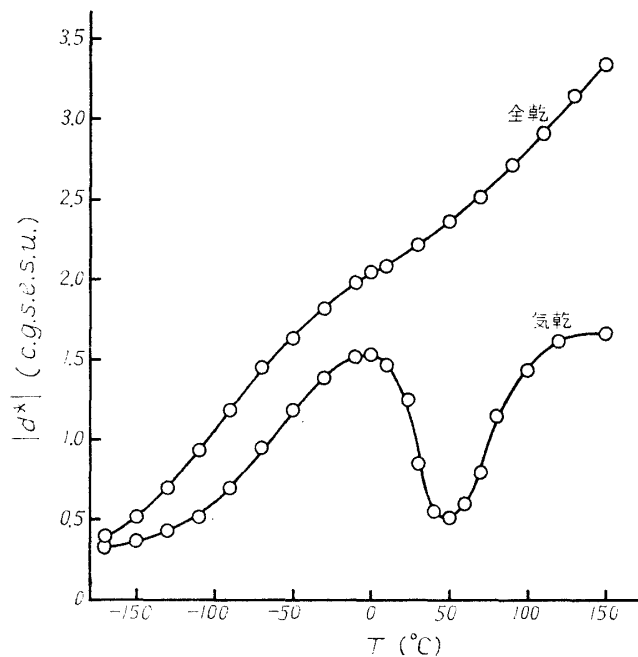


図9 (深田).

木材の弾性率や強度の温度依存性については比較的報告も多く、温度の低下とともにこれらの値は大きくなる。力学的分散は、紙について、BACH らが、5 KHz で音速測定から弾性率を求め、その一次微分曲線に  $-25^{\circ}\text{C}$  あたりにも極大値のあらわれることを報告している<sup>27)</sup>。木材については、BERNIER らは、カバ材における、周波数3000~2600 Hz の測定から、全乾状態では  $-13^{\circ}\text{C}$  のあたりに、また、含水率が6%のときには  $-53^{\circ}\text{C}$  のあたりに分散が生ずることを見出し<sup>28)</sup>、深田はヒノキ気乾材で、500 Hz の周波数では  $-100^{\circ}\text{C}$  のあたりに損失コンプライアンスの極大値を見出している (図10)<sup>25)</sup>。図11 にホノノキの全乾状態における誘電分散と力学的分散とが比較されているが、温度平衡状態で測定されたこれらの値が、両者よく一致していて、何れも、 $\text{CH}_2\text{OH}$  基の局所振動にもとづく分散とみなすことが出来る。

なお、低温域では温度の低下とともに全乾状態よりも6%含水状態の方がヤング率は高くなる<sup>28)</sup>。

前にふれたように、室温、あるいは、それより高い温度領域では、湿度条件によって変化はあるが、木材構成成分にそれぞれ転移域が存在する。しかも、その領域での温度非平衡状態のクリープ歪は平衡状態における挙動から予期されるよりも大きな値を示す<sup>31)</sup>。しかし、低温域では、上述の分散挙動より推して、このような著しいクリープが生ずることは予期出来ない。

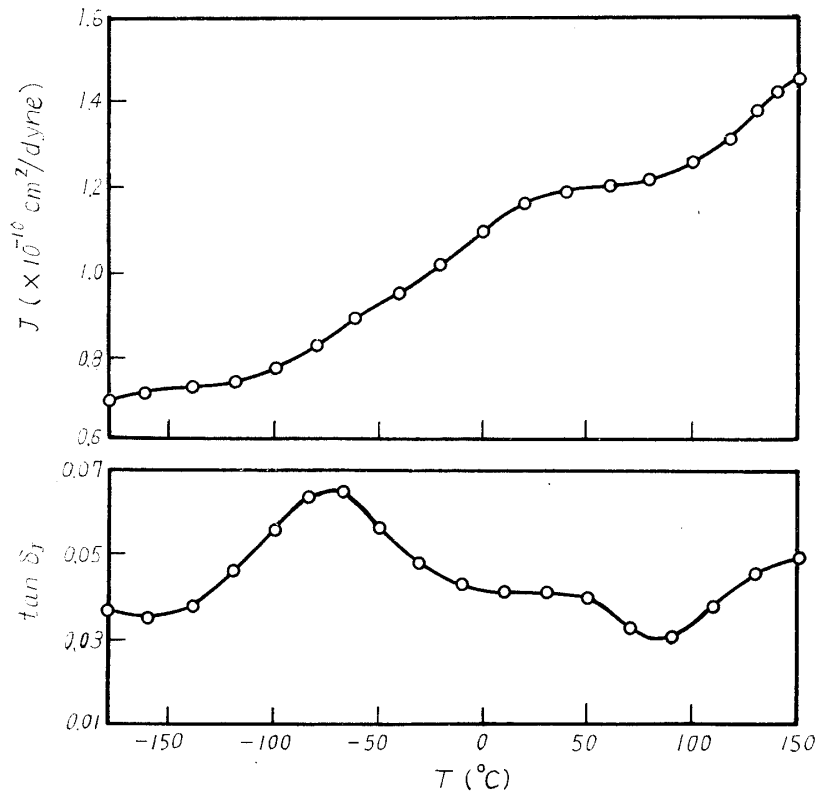


図10 (深田).

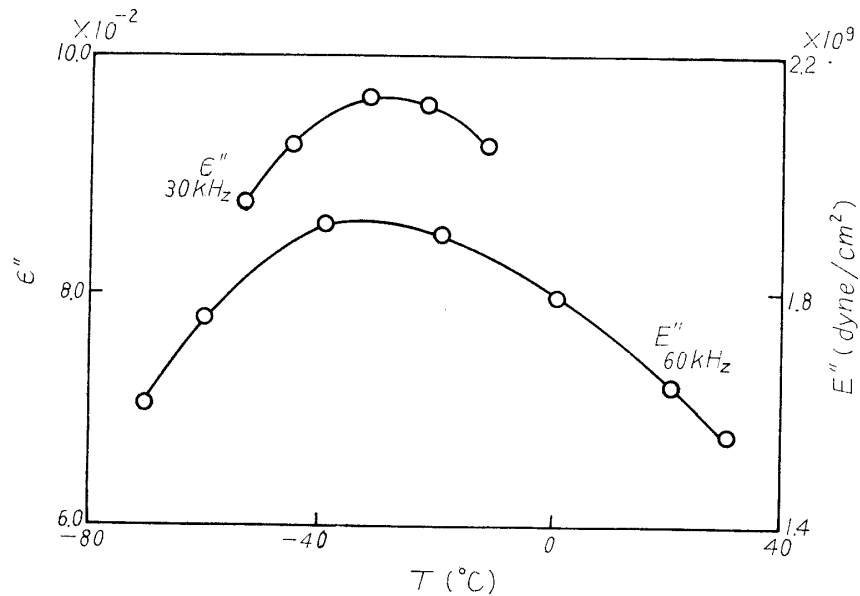


図11 (則元, 山田).

図12は、断面  $1 \text{ cm}^2$ 、スパン  $24 \text{ cm}$  のマツ材片持梁の自由端に  $1 \text{ kg}$  の荷重が与えられた状態で温度を  $0^{\circ}$  から  $-20^{\circ}\text{C}$  まで、くり返し変化したときの撓み  $\delta$  を時間に対してプロットしたものである<sup>32)</sup> が、クリープ挙動に温度変化の影響はほとんどみられない。図13は米松について、年輪走向角  $45^{\circ}$  の方向に、比例限度力の  $140\%$  の圧縮負荷したときのクリープと回復の模

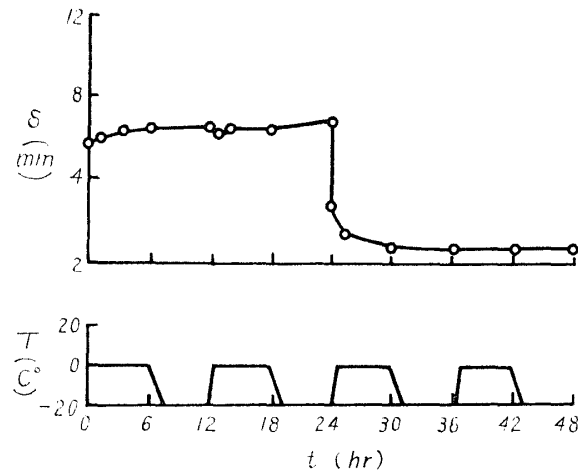


図12 (LAWNICZAK).

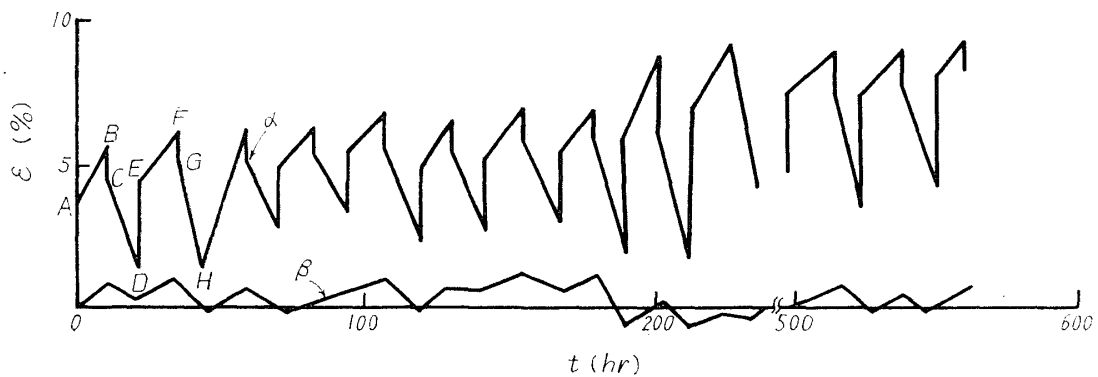


図13 (則元, 山田).

様を示し、負荷持続中はおよそ  $-40^{\circ}\text{C}$  の低温に保ち、無負荷時は常温に放置するサイクルをくり返し、負除荷の直前直後の歪のみを測定して折線でつないだものである<sup>33)</sup>。このような大荷重下にもかかわらず、あるくり返し数以後は、クリープはもはや進行しなくなる。

### 引用文献

- 1) STAMM, A. J., Wood and Cellulose Sci., The Ronald Press Company, N. Y. (1964).
- 2) STRICKLER, M. D., Forest Prod. J., 18, No. 4, 69 (1968).
- 3) DARLING, R. C. and H. S. BELDING, Ind. Eng. Chem., 38, 524 (1964).
- 4) WHITEWELL, J. C. and D. B. WILLMER, Tex. Res. J., 17, 664 (1947).
- 5) SKOGMAN, R. T. and C. E. SCHEIE, TAPPI, 52, 489 (1969).
- 6) HEDLIN, C. P., Forest Prod. J., 17, No. 12, 43 (1967).
- 7) SHIPLEY, J. H., W. B. CAMPBELL and O. MAASS, Can. J. Res., 15B, 224 (1937).
- 8) CUDINOV, B. S. and V. I. STEPANOV, Holzttech. 9, 14 (1968).
- 9) MAYNE, F. C. and E. L. SKAU, Tex. Res. J., 22, 748 (1952).
- 10) DERYAGIN, B. V., Discuss Farad. Soc., 42, 110 (1966), LIPPINCOTT, E. R., et al., Science 164 [3887], 1482 (1969).
- 11) STAMM, A. J. and L. A. HANSEN, J. Phys. Chem., 41, 1007 (1937).
- 12) RAMIAH, M. V. and D. A. I. GORING, J. Polymer Sci., Part C. 11, 27 (1965).

- 13) WAHBA, M. and K. AZIZ, J. Tex. Inst. **53**, T291 (1962).
- 14) WAHBA, M., Arkiv. Kemi **29**, 32. 396 (1968).
- 15) KUBAT, G., S. MARTIN-LÖF and C. SÖREMARK, Svensk Papp. **72**, 731 (1969).
- 16) WEATHERWAX, R. C. and A. J. STAMM, Trans. Am. Soc. Mech. Eng., **69**, 421 (1947).
- 17) KÜBLER, H., Holz als Roh- und Werkstoff, **20**, 364 (1962).
- 18) SCHIRP, M. and H. KÜBLER, ibid, **26**, 335 (1968).
- 19) 石田茂雄, 北大演習林報, **19**, 123 (1958).
- 20) COOPER, G. A., R. W. ERICKSON and J. G. HAYGREEN, Forest Prod. J., **20**, No. 1, 30(1970).
- 21) IVANOV, YU. M., Akad. Nauk SSSR. Inst. Lesa. Trudy, **51**, 91 (1962), C.S.I.R.O., Trans, No. 6463 (1963).
- 22) HEARMON, R. F. S. and J. N. BURCHAM, Nature, **176**, 4490 (1955).
- 23) KÜHLMANN, G., Holz als Roh- und Werkstoff, **20**, 259 (1962).
- 24) CUDINOV, B. S. and V. I. STEPANOV, Holztech. **10**, 156-246 (1969).
- 25) FUKADA, E., Wood Sci. Tech., **2**, 299 (1968).
- 26) 則元, 山田, 木材研究, No. 40, 1 (1969).
- 27) BACH, E. L., and I. E. DIDVIKSSON, Sv., Papper, **72**, 21, 687 (1969).
- 28) BERNIER, G. A. and D. E. KLINE, Forest Prod. J., **18**, No. 4. 79 (1968).
- 29) KOLLMANN, F., Holz als Roh- und Werkstoff, **26**, 308 (1968). 鈴木, 中戸, 木材誌, **10**, 89(1964).
- 30) NORIMOTO, M. and T. YAMADA, Wood Research, No. 50 36 (1970).
- 31) 北原, 湯川, 木材誌, **10**, 169 (1964), SCHIEWIND, A. P., Holz als Roh- und Werkstoff, **24**, 87 (1966).
- 32) LAWNICZAK, M. and A. KOPEĆ=STANISZEWSKA, ibid., **25** 88 (1967).
- 33) 則元, 山田, 未発表.